UEBER DIE

BESTANDTHEIE DER ANGOSTURARINDE,

DER

RINDE VON CUSPARIA TRIFOLIATA ENGLER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWUERDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAET

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITAET ZU ERLANGEN

VON

PAUL NEHRING

AUS

LEHRE BEI BRAUNSCHWEIG.

HELMSTEDT.
DRUCK VON J. C. SCHMIDT.
1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0102

Die Rinde der in Columbien einheimischen Rutacee Cusparia trifoliata Engler (Galipea officinalis Hancock) ist als Angosturarinde in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts nach Europa gekommen und als Ersatz der Chinarinde empfohlen worden.

Die Handelswaare bildet graugelbliche, rinnenförmige oder flache Stücke von 16—20 cm Länge und 1—3 mm Dicke, welche aussen mit einem weichen, hellgelblich grauen oder blassgelb braunen, durch Längs- und Querrisse in mehr längliche als breite Felder getheilten Kork bedeckt ist, der sich leicht mit der Hand abreiben lässt, innen graugelb, oft breitblättrig aufgerissen. Sie besitzt einen stark gewürzigen Geruch und aromatisch bitteren Geschmack.

Die Rinde ist wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, doch lässt sich aus den verschiedenen über dieselbe existirenden Angaben kein bestimmter Schluss auf die Bestandtheile der Rinde ziehen.

Nach *C. Herzog*[1]) enthält die Rinde etwa 0,7 % eines flüchtigen Oels, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_{24}O$ entspricht. Auch *Oberlin* und *Schlachdenhauffen*[2]) isolirten das in der Rinde vorhandene ätherische Oel von orangeähnlichem Aroma. *Saladin*[3]) will durch

[1]) Archiv der Pharmacie (2) 93, 146.
[2]) J. Pharm. 1878, 172.
[3]) Journ. Chim. med. 9, 388.

Ausziehen der Rinde mit verdünntem Weingeist eine krystallinische, bei 45° schmelzende, stickstofffreie, in Aether unlösliche Substanz, welche er Cusparin nennt, erhalten haben. Das Cusparin soll schwer in Wasser, leicht in Weingeist, nicht in Aether, leicht in Säuren und Alkalien löslich sein. *Herzog*[1]) gelang die Darstellung desselben aus der Angosturarinde nicht.

Winckler[2]) und *Husband*[3]) isolirten einen in Wasser und Weingeist löslichen Bitterstoff, *Brandes* eine organische Base, das Angosturin, dessen Gewinnung *Geiger* und *Hesse* nicht gelang. *Koerner* und *Böhringer*[4]) endlich isolirten aus der Angosturarinde zwei Alkaloide, das Cusparin $C_{19}H_{17}NO_3$ und das Galipein $C_{20}H_{21}NO_3$.

Auf Veranlassung des Herrn Professor *Dr. H. Beckurts* habe ich deshalb eine neue chemische Untersuchung der Angosturarinde begonnen, deren Resultate in dem Folgenden niedergelegt sind.

Als erstes Ausgangsmaterial zu meinen Versuchen diente eine schon lang gelagerte Angosturarinde, die nur schwach aromatischen Geruch besass, und wie der Versuch lehrte, nur unbedeutende Mengen ätherisches Oel bei der Destillation im Wasserdampfstrom gab. Wesentlich grössere Mengen desselben lieferte eine frische aromatisch riechende Rinde, welche später von mir verarbeitet wurde.

Die grob gepulverte Rinde wurde mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser auf dem Dampfbade ausgezogen, die Flüssigkeit durch Coliren von der Rinde

---

[1]) loco citato.
[2]) Rep. d. Pharmac. 66, 336.
[3]) Journ. Chim. med. 10. 334.
[4]) Gaz. chim. 13, 363.

getrennt und durch Eindampfen auf dem Dampfbade eingeengt. Hierbei schied sich ein brauner, wachsartiger Körper aus, der durch die Poren des Seihtuches im geschmolzenen Zustande hindurchgedrungen war. Dieser Körper zeigte sich nach dem Umkrystallisiren aus Aether als ein röthlich-gelbes, auch in Alkohol lösliches Wachs von dem Schmelzpunkte 46°.

Die eingedampfte schwefelsaure Flüssigkeit wurde nach der Alkalisirung durch Ammoniak mit Aether geschüttelt und aus lezterem ein harziger aus Petroläther nach oftmaliger Lösung sich krystallinisch abscheidender, zwischen 90 und 110° schmelzender Körper erhalten, dessen Lösung in verdünnten Säuren sämmtliche allgemeine Alkaloidreactionen gab.

Die hinterbleibende wässrige Lösung war von röthlich brauner Farbe, intensiv bitterem Geschmacke und starker Fluorescenz.

Die anfangs harzige Beschaffenheit der Alkaloide und die Schwierigkeit, aus den harzigen Massen Krystalle zu erzielen, wies mich auf eine Zersetzung der Alkaloide beim Auskochen mit säurehaltigem Wasser hin. Weitere Versuche zeigten, dass die Hauptmenge der Alkaloide der Rinde schon durch kalten Aether entzogen werden kann und weiterhin in Aether unlösliche Antheile der Alkaloide durch Behandlung der Rinde mit kaltem Alkohol zusammen mit dem Bitterstoff gewonnen werden, während der auf Zusatz von Ammoniak blaue Fluorescenz veranlassende Körper der von Alkaloid und Bitterstoff befreiten Rinde durch Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser entzogen werden kann.

Dem entsprechend wurde nun ein grösseres Quantum Rinde zunächst mit Aether, dann mit Alkohol und

schliesslich mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt und zwar mit folgendem Erfolge.

I.

Die Alkaloide der Angosturarinde.

a. Behandeln der Rinde mit Aether.

Dreissig Kilo Rinde, die sich nach genauer Prüfung als unverfälschte und durch ihren kräftigen Geruch auch als frische Angosturarinde erwiesen, wurden in ein grobes Pulver verwandelt und in einem gut schliessenden Blechgefäss solange mit Aether percolirt, bis die ablaufende Lösung nur noch sehr schwach gefärbt war und beim Verdunsten nur einen unbedeutenden Rückstand hinterliess. Es waren hierzu 75 Kilo Aether erforderlich. Das durch Abdestilliren des grössten Theils des Aethers aus dem ätherischen Auszuge gewonnene dünne Extract war von bräunlicher Farbe und besass den Geruch der Angosturarinde in verstärktem Maasse. Um die Alkaloide von vorhandenem Wachs und ätherischem Oele zu befreien, wurde das gewonnene Extract mit der dreissigfachen Menge schwefelsäurehaltigen Wassers geschüttelt, wobei eine durch Abscheidung eines grünlich gelben Salzes getrübte, hochgelb gefärbte wässrige Lösung und eine braune, wesentlich das ätherische Oel enthaltende ätherische Lösung erhalten wurde. Die schnelle Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten wurde durch Zusatz kleiner Mengen Alkohol, die die Emulsionsbildung verhinderten, befördert, und darauf die wässrige Flüssigkeit von der ätherischen Schicht getrennt und diese noch so oft auf gleiche Weise behandelt, bis das schwefel-

säurehaltige Wasser nicht mehr gefärbt wurde, was nach viermaliger Wiederholung der Fall war.

Das gewonnene grüngelb gefärbte Alkaloidsalz wurde auf einem Filter gesammelt, bei gelinder 40° nicht überschreitender Temperatur getrocknet und durch Waschen mit Aether von dem noch anhaftenden ätherischen Oele und harzigen Körpern befreit.

Die erhaltenen tiefgelb gefärbten Alkaloidsalzlösungen wurden bei gleicher Temperatur solange erwärmt, bis der in denselben vorhandene Aether verdunstet war. Dadurch schied sich das in diesem gelöste Oel wieder aus und konnte durch Filtriren der Flüssigkeit durch ein mit Wasser benetztes Filter zurückgehalten werden.

In grossen irdenen Schalen wurde nun das Filtrat mit Natriumcarbonatlösung bis zum Eintritt schwach alkalischer Reaction versetzt, die leicht an einer beginnenden Röthung der Flüssigkeit sich bemerkbar macht. Es entstand eine starke graue milchige Fällung, die sich im Verlauf von 24 Stunden völlig als röthlich braune Masse am Boden und an den Wandungen der angewandten Gefässe unter einer fast farblosen Flüssigkeit abschied, welch' letztere nur sehr geringe Mengen Alkaloid gelöst enthielt. Diese Flüssigkeit wurde von den ausgeschiedenen Alkaloiden abgegossen, die Basen mit Wasser gewaschen und in den zur Fällung benutzten Gefässen bei mässiger Temperatur vom Wasser vollständig befreit. Die getrockneten harzigen, jetzt graubraun aussehenden Basen wurden in Petroläther (Siedepunkt 45—60°) gelöst, schieden sich aber grossentheils schon während des Erkaltens der Lösung in ebenderselben harzigen Form wieder aus. Bei erneuter Lösung wurde zur Vermeidung dieser Abscheidung soviel des Lösungsmittels verwendet, dass nach völligem Erkalten keine Ausscheidung statt

fand, und die Lösung erst in grossen Bechergläsern, später in flachen Glasschaalen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Hoffnung, ein krystallinisches Produkt zu erhalten, schlug fehl, es schieden sich stets nach kurzem oder längerem Stehen die Alkaloide wiederum in harzigen Massen aus. Wiederholte Versuche, die Alkaloidlösung durch Digestion mit Kohle zu reinigen, um so nach der Filtration farblose Lösungen zu erhalten, lieferten ebenso negative Resultate. Wiederholtes Ueberführen der harzig ausgeschiedenen Basen in ihre schwefelsauren Salze und Zerlegen der erhaltenen Salzlösungen durch wässriges Ammoniak oder Natriumcarbonatlösung erleichterten die Reinigung ebenfalls nicht.

Andere Lösungsmittel wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigäther, Aceton, Benzol, Alkohol, verdünnter Alkohol, Gemische von den verschiedensten dieser, kleine Zusätze von Chloroform oder Alkohol zu Ligroin oder Petroläther änderten nichts an der öligen Abscheidung.

Endlich gelang es durch wiederholtes Abgiessen der über den harzigen Ausscheidungen verbleibenden Lösung und freiwilliges Verdunsten derselben günstige Resultate zu erzielen, indem sternförmige Gebilde nadeliger Krystalle ohne harzige oder ölige Substanzen zur Abscheidung gelangten. Auf diesem Wege weiter fortfahrend, d. h. durch erneutes Auflösen der abgeschiedenen, öligen Massen in Ligroin und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur unter Entfernung der abermals ausgeschiedenen Oele wurde nach monatelanger Arbeit die grösste Menge der Basen in Krystallform übergeführt.

Die einmal gewonnenen harzfreien Krystalle zeigten bei Anwendung möglichst grosser Mengen Lösungsmittel und Innehalten niederer, d. h. bei Vermeidung von über

dem Schmelzpunkt der Basen liegenden Temperaturen, bei der Auflösung nicht mehr das Bestreben, sich ölig oder harzig abzuscheiden.

Nach einander schossen Krystalle von dem Sm. 104—108°, dann 90—106°, 84—90°, 74—80° und zuletzt 107—115° an. Sämmtliche Fraktionen wurden wiederholt der fraktionirten Krystallisation aus Ligroin unterworfen, bis bei den zunächst mit einer kleinen Menge des Alkaloidgemenges angestellten Versuchen die Isolirung von vier verschiedenen Basen gelang. Diese schmolzen bei 79°; 89°; 111°; 115°.

Sie wurden theils in Uebereinstimmung mit früheren Forschern mit den Namen: Cusparin (Sm. 89°), Galipein (Sm. 115,5°), Cusparidin (Sm. 79°) und Galipidin (Sm. 111°) belegt.

Der Reindarstellung dieser Alkaloide stellten sich grosse Schwierigkeiten in den Weg, indem z. B. die bei 74—90° schmelzende Fraktion ein bei 78—84° schmelzendes Gemenge abschied, welches aus Lösungen verschiedener Concentration als gleiches Gemenge wieder krystallisirte, ohne dass es durch fraktionirte Krystallisation aus Ligroin scharf in seine Bestandtheile getrennt werden konnte.

Es wurde daher zur Trennung der Basen durch Ueberführung in ihre Salze und fraktionirte Krystallisation dieser geschritten. Zu diesem Zweck wurde das bei 78—84° schmelzende Basengemisch in das schwefelsaure Salz verwandelt. Die noch warme wässrige Lösung schied zuerst ein graugrünes, dann ein gelbes, zuletzt ein weisses Salz aus, während die letzte Mutterlauge beim Eindampfen ein hochgelbes Salz lieferte.

Die graugrünen, zuerst angeschossenen Krystalle erwiesen sich später als ein Gemenge des Cusparidin-

und Cusparin-sulfats, die zweiten als Cusparidin- und Galipein- mit wenig Cusparin-sulfat; die dritte Krystallisation bestand nur aus Cusparin- und endlich die letzte aus Galipidin- mit wenig Cusparin-sulfat. Durch Zerlegung der einzelnen Fraktionen mit Ammoniak wurden die Basen in freiem Zustande erhalten und jetzt durch Krystallisation aus Ligroin leichter getrennt.

Das bei der Ausschüttelung des ätherischen Extractes mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschiedene feste Salz wurde getrocknet, durch Waschen mit Aether von dem anhaftenden ätherischen Oele befreit und dann in wässriger Lösung mit Natiumcarbonat zerlegt. Es schied sich das Alkaloidgemenge als ein grauer pulveriger Niederschlag aus, welcher durch Filtration von der alkalisch wässrigen Flüssigkeit getrennt wurde. Nach dem Trocknen wurden die ausgeschiedenen Basen in einem Gemenge von Ligroin und Petroläther in der Weise gelöst, dass die in der Wärme in Ligroin entstandene Lösung in schwach erwärmten Petroläther filtrit wurde.

Nach wochenlangem Stehen schieden sich warzenförmige, schwach gelb gefärbte Krystalle ab, die nur langsam an Grösse zunahmen und sich als sehr kompakt erwiesen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 89°. Aus den Mutterlaugen wurden bis auf zuletzt auftretende Verunreinigungen dieselben Krystalle erhalten.

Die von dem Ausgeschiedenen abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingeengt und im Scheidetrichter mit Chloroform geschüttelt. Aus dem Verdunstungsrückstande der so erhaltenen Lösung wurden unter denselben, ja wohl noch erhöhten Schwierigkeiten dieselben Basen gewonnen.

Die Gesammtmenge der bei der Extraction der Rinde

mit Aether erhaltenen rohen Base betrug 424 Gramm. Mithin enthält die Rinde 1,8 % freie Alkaloide und zwar Galipein und Cusparin in hervorragendem Grade neben wenig Cusparidin und noch weniger Galipidin.

b. Behandeln der Rinde mit Spiritus.

Die mit Aether erschöpfte Rinde wurde durch Trocknen bei gelinder Wärme von dem anhaftenden Aether befreit und im Percolator nach und nach mit ihrem doppelten Gewichte, mithin 60 Kilo 95 % Spiritus ausgezogen, wonach sie kaum noch bitter schmeckte und der alkoholische Auszug fast farblos ablief. Der alkoholische Auszug wurde durch Destillation vom Alkohol befreit und dem zurückbleibenden, dunkelbraunen, stark bitter schmeckenden, sauer reagirenden Extracte, nach dem Alkalisiren mit Natriumcarbonat das freie Alkaloid durch öfteres Schütteln mit Aether entzogen. Die ätherische Lösung wurde in eben derselben Weise, wie unter „a“ beschrieben, mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt und aus dem erhaltenen festen Alkaloidsalz und der Alkaloidsalzlösung in derselben Weise das Alkaloid abgeschieden. Es wurden hierbei im Ganzen 171 Gramm harzig unreine Basen erhalten, entsprechend 0,6 % der in Arbeit genommenen Rinde.

Dieselben wurden durch Auflösen in Ligroin und fraktionirte Krystallisation gereinigt und getrennt. Bei dieser mit den schon unter „a“ geschilderten Schwierigkeiten verbundenen sehr langwierigen Operation gelang es, dieselben Alkaloide zu gewinnen, wie aus dem ätherischen Auszuge der Rinde, nämlich Cusparin, Cusparidin, Galipein und Galipidin.

Der in Aether unlösliche Antheil dieses Auszuges,

ein dicker brauner Brei von intensiv bitterem Geschmacke, enthielt den Bitterstoff der Angosturarinde und wurde zur Isolirung desselben benutzt.

Galipein.

$C^{20}H^{21}NO^3$.

Ein Alkaloid von dieser Zusammensetzung haben bereits *Koerner* und *Boehringer* (l. c.) aus der Angosturarinde isolirt.

Das von mir gewonnene wiederholt aus Petroleumäther umkrystallisirte Alkaloid bestand aus feinen, seidenglänzenden, weichen Nadeln, von rein weisser Farbe, welche sich beim Lagern der Base an der Luft, wohl in Folge der Aufnahme von Säuren und Bildung von Salzen, bald gelb färbten.

Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 115,5°. In Weingeist, Chloroform, Aceton und Benzol ist das Alkaloid sehr leicht, in Aether leicht und in Petroleumäther schwer löslich.

Mit Säuren lieferte es hochgelb gefärbte Salze, welche wie das Alkaloid selbst in Nadeln krystallisiren.

Gegen allgemeine Alkaloidreagentien verhielt sich das Galipein in salzsaurer Lösung folgendermassen:

Lösung 1:100.

Phosphormolybdänsäure	=	gelbe Fällung
Quecksilberjodidjodkalium	=	„ „
Wismuthjodidjodkalium	=	braun-gelbe Fällung
Gerbsäure	=	gelbe Fällung
Quecksilberchlorid	=	„ „
Phosphorwolframsäure	=	„ „
Platinchlorid	=	„ „
Pikrinsäure	=	„ „
Chromsaures Kalium	=	„ „

Ferrocyankalium . . . = blau-weisse Fällung
Goldchlorid . . . . . = braune Fällung
Jodjodkalium . . . . = braun-rothe Fällung

Schwefelammonium und Zinnchlorür riefen in dieser Lösung einen weissen Niederschlag hervor.

Das Alkaloid in Substanz giebt die folgenden charakteristischen Reactionen.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die nach kurzer Zeit verschwindet.

Titanhaltige Schwefelsäure löst ebenfalls mit gelber Farbe; die beim Verdünnen mit Wasser entstehende gelbe Lösung setzt nach einigen Minuten einen weisslich gelben Niederschlag ab.

Zu Kaliumdichromat und Schwefelsäure zeigt Galipein ein dem Strychnin ähnliches Verhalten: Wird nämlich eine kleine Menge der Base in concentrirter Schwefelsäure gelöst und schnell ein Krystall von Kaliumdichromat durch die entstandene Lösung gezogen, so entstehen bläuliche Streifen, die schnell in ein grünliches Gelb übergehen.

Rauchende Salpetersäure bewirkt anhaltend gelbe Färbung.

Wird zu einer noch gelben Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure rauchende Salpetersäure zugefügt, so tritt eine anhaltende, intensive Gelbfärbung auf.

Zusammensetzung.

I. 0,3104 g der über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen im offenen Rohre mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale

0,8499 g CO^2 = 74,6 % C und
0,1854 g H^2O = 6,5 % H.

II. 0,2159 g Substanz gaben bei gleichen Bedingungen 0,589 g CO^2 = 74,4 % C und 0,1234 g H^2O = 6,4 % H.

III. 0,1982 g Substanz lieferten unter denselben Bedingungen 0,5393 CO^2 = 74,25 % C und 0,1183 H^2O = 6,63 % H.

IV. 0,2612 g der über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Base lieferten im Kohlensäure-Strome mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt 10 ccm Stickstoff bei 762 mm und 16° = 4,5 % N.

Die Formel $C^{20}H^{21}NO^3$ verlangt

C 74,3 %
H 6,6 %
N 4,4
O 14,7

Gefunden:

	I	II	III	IV
C	74,6	74,4	74,25	—
H	6,5	6,4	6,63	—
N		—	—	4,5

Die gefundenen Werthe stehen mit den von *Koerner* und *Boehringer* gefundenen nicht im Widerspruch.

Salzsaures Galipein.

$C^{20}H^{21}NO^3HCl + 4\,H^2O$.

Zu dem in der zehnfachen Menge Wasser suspendirten, fein geriebenen Galipein wurde unter Erwärmen bis zur schwach sauren Reaction Salzsäure gefügt. Die gelbe Lösung wurde filtrirt und schied schon sehr bald während des Erkaltens Krystalle aus, die auf einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und auf einer Thonplatte über Aetzkalk getrocknet wurden.

Das erhaltene Salz bildet schön glänzende, urangelbe Blättchen, die sehr leicht in warmem, weniger leicht in kaltem Wasser und Alkohol löslich sind, an der Luft nicht verwittern, aber beim Erwärmen auf 105° ihr Krystallwasser verlieren, indem sie sich heller färben.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung wurde das Salz zwei Tage über frisch geglühten Aetzkalk gestellt und bei 105° C bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0,6019 g Substanz verloren bei 105° 0,1018 g = 16,91 % H_2O.

0,3196 des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,1257 AgCl = 0,03197 entsprechend 10 % HCl.

Die Formel $C_{20}H_{21}NO_3HCl + 4H_2O$ erfordert 16,91 % H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{21}NO_3HCl$ verlangt 10,01 % HCl.

Bromwasserstoffsaures Galipein.

$C_{20}H_{21}NO_3HBr$.

Fein zerriebenes Galipein wurde in der Wärme in bromwasserstoffhaltigem Wasser gelöst, die beim Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt und über Aetzkalk getrocknet. Das Salz bildet hochgelb gefärbte, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, die beim Trocknen bei 105° kein Krystallwasser verlieren.

0,2597 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,1205 g AgBr = 19,98 % HBr.

Die Formel $C_{20}H_{21}NO_3HBr$ verlangt 20,05 % HBr.

Saures schwefelsaures Galipein.

$C_{20}H_{21}NO_3H_2SO_4$.

Das Salz wurde durch Auflösen von Galipein in verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung gelinder

Wärme erhalten. Die gewonnene hochgelbe Lösung wurde nach dem Filtriren zur Krsystallisation im Exsiccator über Schwefelsäure gesetzt. Als sich nach Verlauf von 24 Stunden keine Krystallisation bemerkbar machte, wurde die Lösung auf die Hälfte eingeengt. Selbst jetzt schossen keine Krystalle in der schon syrupdicken Lösung an, wonach die concentrirte Lösung mit Aether-Alkohol aufgenommen wurde.

Nach längerer Zeit bildeten sich schöne, gelbe, nadelförmige, glänzende Krystalle, die sich zu Warzen vereinten. Sie verloren nach schnellem Abfiltriren und Trocknen auf einer Thonplatte über Schwefelsäure im Exsiccator bald ihren Glanz und gingen nach Verlust ihres Krystallwassers in ein unansehnliches Krystallmehl über.

0,3425 g des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,1771 $BaSO^4$ = 0,07448 H^2SO^4 = 21,7 % H^2SO^4.

Berechnet für die Formel:

$C^{20}H^{21}NO^3H^2SO^4$

21,1 % H^2SO^4

Galipein-Platinchlorid.

$(C^{20}H^{21}NO^3HCl)^2PtCl^4$.

Ein Theil der von der Darstellung des salzsauren Galipeins zurückbehaltenen Mutterlaugen wurde mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag ballte sich beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol zusammen, ohne in nennenswerther Menge sich zu lösen.

Das durch Auswaschen mit Wasser gereinigte Doppelsalz erschien unter dem Mikroskop betrachtet als ein Haufwerk feiner Krystallnadeln und schmolz zwischen

174—175°. Es verlor beim Trocknen auf 105° kein Krystallwasser.

0,308 g des lufttrockenen Salzes lieferten beim Glühen 0,0566 Platin = 18,38 %.

Die Formel $(C^{20}H^{21}NO^3HCl)^2PtCl4$ verlangt 18,43 % Pt.

Galipein-Goldchlorid.

$C^{20}H^{21}NO^3HClAuCl^3$.

Zur Herstellung dieses Doppelsalzes benutzte ich einen weiteren Theil der Mutterlauge des salzsauren Galipeins, indem ich dieselbe mit Goldchloridlösung bis zur völligen Ausfällung versetzte. Der sofort entstandene schwere, braunrothe Niederschlag war ebenso wie das Platindoppelsalz nicht in nennenswerther Menge in Wasser löslich und wurde deshalb von dem Umkrystallisiren abgesehen.

Der mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Niederschlag bestand aus mikrokrystallinischen Nadeln von dem Sm. 175—176°.

Das Salz erwies sich als wasserfrei, da beim Trocknen auf 105° kein Gewichtsverlust constatirt werden konnte. 0,2908 g lieferten beim Glühen 0,0865 g Gold = 29,45 %

Berechnet:	Gefunden:
$C^{20}H^{21}NO^3HClAuCl^3$	29,45 %
29,69 %	

Galipeinmethyljodid.

$C^{20}H^{21}NO^3CH^3J$.

Galipein (2,0 g) wurden in spirituöser Lösung mit Methyljodid (5,0 g) im Ueberschuss versetzt und am Steigerohre ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach zwölfstündigem Stehen hatte sich ein Gemisch von weissen und gelben Krystallen abgeschieden. Die gelb gefärbten zeigten einen bei 140° liegenden Schmelzpunkt, während die weissen den Schmelzpunkt der angewandten Base 115,5° hatten. Die gewünschte Ueberführung in die Methyljodidverbindung war mithin nicht völlig gelungen und wurde dieserhalb ein anderer Weg eingeschlagen, der auch bei den übrigen Alkaloiden von vornherein Anwendung fand.

Das Galipein wurde mit der fünffachen Menge Methyljodid im zugeschmolzenen Rohre auf 125° sechs Stunden lang erhitzt, wodurch ein Produkt gewonnen wurde, welches in seiner grösseren Menge aus mikrokrystallinischen Nadeln bestand, denen wenig röthlich braune Krystalle anhafteten. Letztere waren, wie der Versuch lehrte, in Wasser unlöslich, während sich der gebildete gelbe Körper völlig in Wasser löste, beim Erkalten sich krystallinisch abscheidend.

Die in sehr geringer, zur Analyse nicht ausreichender Menge gebildeten dunklen Nadeln sind wohl als ein Jodadditionsproduct, veranlasst durch das aus dem Jodmethyl beim Zuschmelzen der Röhren ausgeschiedene freie Jod, anzusehen.

Das Galipeinmethyljodid bildet citronengelb gefärbte mikrokrystallinische Nadeln, welche sich an der Luft und im Lichte bald dunkler färben und einen stark bitteren Geschmack besitzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether und schmilzt bei 146° zu einer klaren gelben Flüssigkeit.

0,2096 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten bei der Jodbestimmung nach *Carius* 0,1023 g AgJ = 0,05528 = 26,8% Jod.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_3CH_3J$	26,8 %
J = 27,4 %	

Galipidin.

$C_{19}H_{20}NO_3$.

Die mit dem Namen Galipidin belegte und durch Umkrystallisation aus Petroleumäther rein erhaltene Base stellte ausserordentlich leichte, zu seidenglänzenden Blättchen vereinigte länglich rhombische Krystalle von rein weisser Farbe dar.

Sie ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther, Chloroform, weniger leicht in Petroleumäther löslich und schmilzt bei 111° zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit.

Mit Säuren giebt das Alkaloid schwach gelb gefärbte Salze, die bei mässiger Concentration ihrer Lösungen sich krystallinisch abscheiden, leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich dagegen in Aether sind und einen bitteren Geschmack besitzen.

Gegen Alkaloidreagentien zeigte das Galipidin in salzsaurer Lösung folgendes Verhalten:

Lösung 1:100.

Phosphormolybdänsäure = gelbweisse Fällung,
Phosphorwolframsäure . = „ „
Gerbsäure . . . . . = „ „
Wismuthjodidjodkalium = braungelbe Fällung,
Kaliumcadmiumjodid . = gelblichweisse Fällung,
Quecksilberchlorid . . = „ „
Pikrinsäure . . . . = gelbe Fällung,
Chromsaures Kalium . = „ „
Platinchlorid . . . . = „ „

Goldchlorid . . . . = braune Fällung,
Ferrocyankalium . . = bläulichweisse Fällung.

In Substanz zeigte es folgendes Verhalten: Concentrirte Schwefelsäure löst zuerst gelb, bald wird die Lösung farblos.

Die durch Schwefelsäure bewirkte Gelbfärbung wird durch rauchende Salpetersäure verstärkt.

Titanhaltige Schwefelsäure löst mit röthlich brauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in ein schwaches Gelb übergeht.

Rauchende Salpetersäure bewirkt Gelbfärbung.

Die Analysen der Base lieferten folgende Daten:

I. 0,2117 g der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen im offenen Rohre mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Spirale 0,5829 CO^2 = 73,2 % C und 0,1226 H^2O = 6,41 % H.

II. 0,1540 g lieferten unter denselben Bedingungen 0,4131 CO^2 = 73,15 % C und 0,0881 H^2O gleich 6,39 % H.

III. 0,2729 g der über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Base gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrome mit vorgelegter reducirter Spirale 11 ccm Stickstoff bei 766 mm Barometerstand und 17 ° gleich 4,74 % N.

Die Formel $C^{19}H^{20}NO^3$ verlangt

C = 73,5 %
H = 6,4 %
N = 4,5 %
O = 15,6 %.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C	73,2	73,15	—
H	6,4	6,39	—
N	—	—	4,7.

Salzsaures Galipidin.

$C^{19}H^{20}NO^3HCl + 3H^2O$.

Das salzsaure Galipidin wurde durch Auflösen von feinzerriebenem Galipidin in salzsäurehaltigem Wasser erhalten. Das gebildete Salz löste sich nicht schwer in dem angewandten Lösungsmittel bei Anwendung von Wärme, schied sich aber sehr bald nach dem Filtriren beim Erkalten wieder aus als ein schwach gefärbter, aus glänzenden Nadeln bestehender Körper, der nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier und Trocknen an der Luft und über Aetzkalk auf 105° erwärmt, sich unter Verlust von Krystallwasser heller färbte.

0,2432 g der Substanz verloren unter vorstehenden Bedingungen 0,033 g $H^2O = 13,5\,\%$ H^2O.

Die Formel $C^{19}H^{20}NO^3HCl + 3H^2O$ verlangt 13,4%.

0,2102 g des wasserfreien Salzes lieferten 0,09 g $AgCl = 10,6\,\%$ Cl.

Die Formel $C^{19}H^{20}NO^3HCl$ verlangt 10,53 % Cl.

Bromwasserstoffsaures Galipidin.

$C^{19}H^{20}NO^3HBr$.

Durch Erwärmen von feinzerriebenem Galipidin in bromwasserstoffhaltigem Wasser wurde eine Lösung des gewünschten Salzes erhalten, die bald nach dem Filtriren in voluminösen Flocken gelbliche Krystalle ausschied, die unter dem Mikroskop betrachtet sich als feine Nadeln erwiesen.

Das gewonnene Salz wurde zwischen Filtrirpapier abgepresst und über Aetzkalk getrocknet.

Dasselbe löste sich unschwer in Wasser, leicht in Alkohol und verlor beim Erhitzen auf 105° bis zum constanten Gewichte 1,5% H^2O, ein Verlust, der wohl nicht auf einen Gehalt an Krystallwasser, sondern vielmehr auf hygroscopisch anhaftende Feuchtigkeit zurückzuführen ist.

0,2562 g des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,1233 AgBr = 0,0528 HBr = 20,62 %.

Die Formel $C^{19}H^{20}NO^3HBr$ verlangt 20,81 % HBr

Galipidin-Goldchlorid.

$C^{19}H^{20}NO^3HClAuCl^3$

wurde erhalten durch Fällung einer Lösung von salzsaurem Galipidin mit Goldchloridlösung als ein mikrokrystallinisches, chokoladenbraunes Pulver, dessen Umkrystallisation in Folge zu geringer Löslichkeit in Wasser und Alkohol erfolglos war.

Das gefällte Salz wurde auf einem Filter mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Das Doppelsalz schmolz bei 167° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. 0,2435 g der bei 105° getrockneten Substanz hinterliessen beim Verbrennen 0,0728 Au = 29,9 %.

Berechnet für:

$C^{19}H^{20}NO^3HClAuCl^3$

30,3 % Au.

Galipidin-Platinchlorid.

$(C^{19}H^{20}NO^3HCl)^2PtCl^4$.

Zur Herstellung des Platindoppelsalzes wurde die Lösung des salzsauren Galipidins mit Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzt. Es entstand ein voluminöser gelber Niederschlag, der, da ein Umkrystallisiren an seiner geringen Löslichkeit in Wasser scheiterte, zuerst mit platinchloridhaltigem salzsaurem Wasser, später mit reinem Wasser gewaschen wurde. Das über Aetzkalk getrocknete Doppelsalz verlor beim Erhitzen auf 105° kein Krystallwasser und schmolz bei 182° zu einer klaren gelben Flüssigkeit.

0,1878 g der bei 105° getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen 0,0356 g metall. Platin = 18,96 % Pt.

Die Formel $(C^{19}H^{20}NO^3HCl)^2PtCl^4$ verlangt 19,1 % Pt.

Cusparin.

$C^{20}H^{18}NO^3$.

Das Cusparin ist diejenige Base der Angosturarinde, welche vermöge der schweren Löslichkeit ihrer Salze leicht von den sie begleitenden Alkaloiden getrennt werden kann.

Es zeigt das Bestreben, in warzenförmigen compakten Gebilden aus Petroleumäther langsam auszukrystallisiren, die ihrerseits wieder aus langen schweren Nadeln zusammengesetzt sind. Letztere krystallisiren aus concentrirten Lösungen auch einzeln aus ihrem Lösungsmittel aus.

Dieses muthmasslich mit einer der von *Koerner* und *Boehringer* isolirten Basen identische und von diesen Cusparin genannte Alkaloid schmolz bei 89°, entgegen der Angabe von *Koerner* und *Boehringer*, welche einen Schmelzpunkt von 92° angeben.

Das Cusparin löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, leicht in Aether, schwerer in Ligroin und Petroleumäther und wird aus letzteren beiden krystallisirt erhalten.

Die Base liefert mit Säuren weisse Salze, welche sehr schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich sind.

Das Cusparin verhält sich in salzsaurer Lösung zu allgemeinen Alkaloidreagentien wie folgt:

Lösung 1 : 100.

Phosphormolybdänsäure .	=	weisse Fällung
Quecksilberjodidjodkalium	=	„ „
Wismuthjodidjodkalium .	=	braune „
Gerbsäure	=	weisse „
Quecksilberchlorid . . .	=	„ „
Phoshorwolframsäure . .	=	„ „
Platinchlorid	=	gelbe „
Pikrinsäure	=	„ „
Chromsaures Kalium . .	=	„ „
Goldchlorid	=	gelbbraune Fällung
Ferrocyankalium . . .	=	blau-weisse „
Jodjodkalium	=	gelb-rothe „

Concentrirte Schwefelsäure löst das Cusparin unter schmutzig rother Färbung, worauf die Lösung bald kirschroth wird; nach Verlauf von 10 Minuten tritt am Rande der Flüssigkeit eine grünlich-gelbe Zone auf, die nach der Mitte zunimmt. Zusatz von Wasser entfärbt die Lösung.

Titanhaltige Schwefelsäure bewirkt eine röthlich braune Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser einer hellgelben Platz macht.

Rauchende Salpetersäure ruft Gelbfärbung hervor und führt die rothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure in Gelbbraun über.

Zusammensetzung.

I. 0,1915 g der über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Base lieferten im offenen Rohre mit Kupferoxyd verbrannt unter Vorlegen reducirter Kupferspiralen 0,5363 CO^2 = 74,9 % C und 0,0934 H^2O = 5,3 % H.

II. 0,1655 g gaben unter denselben Bedingungen: 0,4601 g CO^2 = 74,9 % C und 0,0863 g H^2O = 5,6 % H.

III. 0,2366 g unter denselben Umständen lieferten: 0,6530 g CO^2 = 75,26 C und 0,1186 g H^2O = 5,56 % H.

IV. 0,4398 g gaben im Kohlensäurestrome verbrannt mit Kupferoxyd unter Vorlegen von reducirten Kupferspiralen bei 753 mm Druck und 20° 18 ccm Stickstoff = 4,7 % N.

V. Unter denselben Bedingungen lieferten 0,4588 g bei 754 mm Druck und 20° C 19 ccm Stickstoff = 4,77 % N.

Gefunden:

	I	II	III	IV	V
C	74,9	74,9	75,2	—	—
H	5,3	5,6	5,56	—	—
N	—	—	—	4,7	4,7

Berechnet:

$C^{20}H^{18}NO^3$

C 75,0
H 5,6
N 4,4
O 15,0

Salzsaures Cusparin.

$C^{20}H^{18}NO^3HCl + 3\,H^2O$.

Das salzsaure Cusparin wurde dargestellt, indem zu dem in heissem Wasser suspendirten, feinzerriebenen Cusparin Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction gefügt wurde.

Erst beim Kochen entstand eine klare Lösung, aus welcher sich schon während des Filtrirens die grösste Menge des gelösten Salzes wieder abschied.

Das gewonnene Salz bestand aus feinen, langen, sehr schwer in Wasser, reichlich in Alkohol löslichen Nadeln von bitterem Geschmacke und von rein weisser Farbe.

Das über Aetzkalk getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 105° seinen Glanz unter Verlust von Krystallwasser.

0,1972 g der lufttrockenen Substanz gaben 0,0266 H^2O = 13,1 % H^2O.

Die Formel $C^{20}H^{18}NO^3HCl + 3\,H^2O$ verlangt 13,5 %.

0,2066 g wasserfreies Salz lieferten 0,0876 g AgCl = 0,02171 HCl = 10,5 % HCl.

Berechnet:

$C^{20}H^{18}NO^3HCl$

10,25 % HCl.

Bromwasserstoffsaures Cusparin,

$C^{20}H^{18}NO^3HBr$,

wurde durch Lösen von Cusparin in bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser als ein sehr schwer lösliches, schwach gelblich gefärbtes Salz erhalten, welches aus langen Nadeln bestand und einen bitteren Geschmack zeigte.

Das gewonnene Salz wurde nach dem Auswaschen mit reinem Wasser über Aetzkalk getrocknet und verlor beim Erhitzen auf 105° nur geringe, auf hygroskopisch angezogene Feuchtigkeit zurückführbare Mengen Wasser.

0,3001 des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,1466 Ag Br = 0,06238 Br = 20,7 % Br.

Berechnet für die Formel: $B^{20}H^{18}NO^3HBr$	Gefunden:
Br = 20,3 %	20,7 %

Schwefelsaures Cusparin.

$(C^{20}H^{18}NO^3)^2H^2SO^4+7H^2O$.

Zur Herstellung dieses Salzes wurde mit peinlicher Sorgfalt eine neutrale Lösung von Cusparin in verdünnter Schwefelsäure hergestellt.

Aus der in der Wärme hergestellten Lösung schieden sich beim Erkalten weisse, prismatische Nadeln aus, die schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich waren und einen bitteren Geschmack besassen.

Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem destillirten Wasser ausgewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet.

0,2743 g verloren bei 105° 0,0647 g = 23,4 % H^2O.

Berechnet:	Gefunden:
H^2O = 23,6 %	23,4 %

0,1864 g des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,053 g $BaSO^4$ = 0,02271 H^2SO^4 = 12,2 %.

Die Formel $(C^{20}H^{18}NO^3)^2H^2SO^4+7H^2O$ verlangt 11,94 % H^2SO^4.

Cusparin-Goldchlorid.

$C^{20}H^{18}NO^3HCl\,Au\,Cl^3$.

Eine wässrige Lösung von salzsaurem Cusparin wurde mit Goldchloridlösung im Ueberschuss versetzt, wodurch ein hellbraunes, voluminöses mikrokrystallinisches Pulver ausgeschieden wurde, welches sich gegenüber Lösungsmitteln ebenso verhielt wie Galipein- und Galipidin-Goldchlorid. Es wurde daher das gewonnene Präcipitat zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Wasserverlust erfuhr das Salz, welches bei 165° schmolz, beim Trocknen nicht.

0,1821 g des bei 105° getrockneten Doppelsalzes hinterliess beim Glühen 0,0607 Au = 30,00 % Au.

Berechnet für die Formel:

$C^{20}H^{18}NO^3HCl\,Au\,Cl^3$

29,9 % Au.

Cusparin-Platinchlorid.

$(C^{20}H^{18}NO^3HCl)^2PtCl^4$.

Das Platindoppelsalz wurde durch Versetzen einer Lösung von salzsaurem Cusparin mit Platinchloridlösung als ein hochgelbes, aus mikrokrystallinischen Nadeln bestehendes voluminöses Krystallmehl erhalten.

Das durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigte Salz wurde zwischen Filtrirpapier und über Aetzkalk getrocknet und schmolz bei 179°. Beim Erhitzen auf 105° verlor das Salz kein Wasser. 0,149 g des Salzes hinterliessen 0,0283 g = 19,09 % Pt.

Die Formel $(C^{20}H^{18}NO^3HCl)^2PtCl^4$ verlangt 18,8 % Pt.

Cusparinmethyljodid.

$C^{20}H^{18}NO^3CH^3J$.

Im geschlossenen Rohre wurde Cusparin mit der fünffachen Menge Methyljodid drei Stunden lang auf 100° erwärmt. Der entstandene gelbe Krystallbrei, der mit braunen Jodadditionsproducten in geringen Mengen durchsetzt war, wurde zur Trennung von den letzteren aus Wasser umkrystallisirt und nach dem Auswaschen mit Wasser zwischen Filtrirpapier getrocknet.

Es wurde ein aus gelben, glänzenden Nadeln bestehendes Product erhalten, das sich, der Luft und dem Lichte ausgesetzt, bald dunkler färbt: Bei 105° getrocknet erleidet es keinen Gewichtsverlust, ist also frei von Krystallwasser.

Es ist von intensiv bitterem Geschmacke, schwer löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether und schmilzt bei 186°.

0,2196 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben bei der Jodbestimmung nach Carius 0,1153 Ag J = 0,06231 g = 28,4 % J.

Berechnet:	Gefunden:
$C^{20}H^{18}NO^3CH^3J$	28,4 %.
J = 27,5 %.	

Cusparidin.

$C^{19}H^{17}NO^3$.

Die bei 78° schmelzende, mit vorstehendem Namen belegte Base der Angosturarinde wurde wiederholt aus Petroleumäther umkrystallisirt und stellte im reinen Zustande ein feines weisses Krystallmehl dar, welches aus zarten Nädelchen bestand, welche während des Krystallisirens das Bestreben zeigten, zu rosettenförmigen

Gebilden sich zu vereinigen. Dieses Alkaloid unterscheidet sich von dem Cusparin durch die Undurchsichtigkeit seiner Krystallnadeln, die auch weniger gut ausgebildet erscheinen als die der erstgenannten Base.

Das Cusparidin löst sich leicht in Chloroform, Weingeist, Aceton, Benzol, Aether und Essigäther, weniger leicht in Ligroin und Petroleumäther. Seine Salze bilden weisse, feine Nädelchen von bitterem Geschmacke, die leichter löslich sind als die des Cusparins, schwerer als die des Galipeins und Galipidins.

Sein Verhalten gegen allgemeine Alkaloidreagentien in salzsaurer Lösung ist das folgende:

Lösung 1:100.

Phosphormolybdänsäure	=	weisse Fällung
Phosphorwolframsäure	=	„ „
Quecksilberchlorid	=	„ „
Quecksilberjodidjodkalium	=	„ „
Wismuthjodidjodkalium	=	braune „
Gerbsäure	=	weisse „
Platinchlorid	=	gelbe „
Chromsaures Kalium	=	„ „
Pikrinsäure	=	„ „
Ferrocyankalium	=	blauweisse Fällung
Goldchlorid	=	gelbbraune „
Jodjodkalium	=	gelbrothe „

Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit schmutzig rother, bald kirschrother Farbe; später tritt eine grünliche Färbung auf, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

Titanhaltige Schwefelsäure löst Cusparidin mit intensiv rothbrauner Farbe, beim Verdünnen mit Wasser entfärbt sich die Lösung unter Ausscheidung eines gelben Körpers.

Wird zu einer noch rothen Lösung der Base in Schwefelsäure rauchende Salpetersäure gefügt, so tritt eine gelbbraune Färbung auf.

Rauchende Salpetersäure löst das Alkaloid unter gelbbrauner Färbung auf.

Zusammensetzung.

I. 0,1851 g der über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung im offenen Rohre mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,5059 g CO^2 = 74,5 % C und 0,0959 H^2O = 5,75 % H.

II. 0,1871 g unter denselben Bedingungen verbrannt, lieferten 0,5102 CO^2 = 74,4 % C und 0,0963 g H^2O = 5,72 % H.

III. 0,2392 g ebenso verbrannt, lieferten 0,6514 CO^2 = 74,3 % C und 0,1242 H^2O = 5,8 % H.

IV. 0,3157 g der über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Base gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrome mit vorgelegter reducirter Spirale 16,2 ccm Stickstoff bei 766 mm Barometerstand und 17° gleich 4,6 N.

Berechnet für die Formel:

$\overbrace{C^{19}H^{17}NO^3}$:

C = 74,3 %
H = 5,5 %
N = 4,5 %
O = 15,7 %.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	74,5	74,4	74,3	—
H	5,75	5,7	5,8	—
N	—	—	—	4,6.

Salzsaures Cusparidin

$C^{19}H^{17}NO^3HCl + 3H^2O$

wurde durch Auflösen von Cusparidin in mit wenig Salzsäure angesäuertem Wasser in der Wärme erhalten.

Die Umwandlung der Base in ihr salzsaures Salz wurde dadurch erschwert, dass sich erstere in der Wärme bei ihrem niederen Schmelzpunkte leicht in eine gelblich ölige Flüssigkeit verwandelte und dann der Einwirkung der Salzsäure einigen Widerstand entgegensetzte. Nach erfolgter Lösung schied sich beim Erkalten aus der filtrirten Flüssigkeit das Salz als ein voluminöser, aus feinen Blättchen bestehender Niederschlag aus, der nach dem Trocknen über Aetzkalk ein weisses, bei der Betrachtung unter dem Mikroskope aus spiessigen Nadeln bestehendes Krystallmehl bildet.

Das Salz zeigte einen bitteren Geschmack, löste sich schwer in Wasser, leichter in Weingeist und verlor beim Erwärmen auf 105° 13,6% Krystallwasser.

0,3449 g der über Aetzkalk getrockneten Substanz gaben 0,0469 g = 13,6% H^2O.

0,340 g wasserfreies Salz lieferten 0,136 AgCl = 0,033 Cl = 9,94% HCl.

Die Formel $C^{19}H^{17}NO^3HCl$ verlangt 10,62% HCl.

Die Formel $C^{19}H^{17}NO^3HCl + 3H^2O$ verlangt 13,6% H^2O.

Bromwasserstoffsaures Cusparin.

$C^{19}H^{17}NO^3HBr$.

Durch Lösen von Cusparidin in bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser unter Anwendung von Wärme konnte eine Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes, da dasselbe in Wasser sehr schwer löslich ist, nur bei Anwendung von viel Wasser erhalten werden.

Aus der gewonnenen Lösung schied sich nach dem Filtriren das Salz als ein aus schön ausgebildeten Prismen bestehender Niederschlag aus, der zwischen Filtrirpapier und über Aetzkalk getrocknet wurde.

Das Salz ist sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und besitzt sehr bitteren Geschmack.

Beim Erwärmen des bromwasserstoffsauren Cusparidins auf 105° traten keine Verluste an Krystallwasser ein.

0,2996 g des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,1495 g $AgBr = 0{,}06329 = 20{,}9\,\%$ Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{19}H^{17}NO^3HBr.$	
20,62 % HBr.	20,9 % Br.

Schwelsaures Cusparidin.

$(C^{19}H^{17}NO^3)^2H^2SO^4 + 3H^2O.$

Zur Herstellung dieses Salzes wurde fein zerriebenes Cusparidin in Wasser vertheilt und unter Vermeidung eines Ueberschusses mit Schwefelsäure genau neutralisirt.

Aus der durch Anwendung von Wärme erzielten, filtrirten Lösung schied sich beim Erkalten das Salz als voluminöser Niederschlag aus, der zwischen Filtrirpapier getrocknet wurde.

Das Cusparidinsulfat erscheint unter dem Mikroskope in Form spiessiger Nadeln, löst sich nicht schwer in Wasser, leichter noch in Weingeist und schmeckt sehr bitter.

0,2126 g des lufttrockenen Salzes lieferten beim Erhitzen auf 105° 0,0081 $H^2O = 7{,}33\,\%$ H^2O.

0,194 g des wasserfreien Salzes gaben 0,0560 $BaSO^4 = 0{,}0235$ g $= 12{,}11\,\%$ H^2SO^4.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C^{19}H^{17}NO^3)^2H^2SO^4 + 3H^2O$ 7,05 % H^2O.	7,33 % H^2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C^{19}H^{17}NO^3)^2H^2SO^4$ 12,35 % H^2SO^4	12,11 % H^2SO^4.

Cusparidin-Goldchlorid.

$C^{19}H^{17}NO^3HCl\,AuCl^3$.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes wurde durch Goldchloridlösung ein brauner voluminöser Niederschlag gefällt, der in Wasser und Weingeist so gut wie unlöslich war und daher aus diesen Lösungsmitteln nicht umkrystallisirt werden konnte.

Der Niederschlag wurde deshalb auf einem Filter gesammelt, zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und über Aetzkalk getrocknet.

Das Cusparidin-Golddoppelsalz ist unzersetzt in Wasser nicht löslich und stellt ein chokoladenfarbenes, aus mikrokrystallinischen Nadeln bestehendes Pulver dar; sein Schmelzpunkt liegt bei 167°. Da beim Erhitzen auf 105° kein Gewichtsverlust eintrat, so wurde das Doppelsalz als krystallwasserfrei angesehen.

0,2383 g der bei 105° getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen 0,072 g = 30,21 % Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{19}H^{17}NO^3HCl\,AuCl^3$ 30,45 % Au.	30,21 % Au.

Cusparidin-Platinchlorid.

$(C^{19}H^{17}NO^3HCl)^2PtCl^4$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes fällte ich die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung im Ueberschuss. Es bildete sich ein voluminöser hochgelber Niederschlag, welcher auf einem Filter zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, darauf durch Absaugen auf dem Thonteller und endlich über Aetzkalk getrocknet ward.

Ein mikrokrystallinisches, hellgelbes Pulver, das bei 182° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Die Versuche, das Platindoppelsalz aus Lösungsmitteln umzukrystallisiren, waren erfolglos.

Gewichtsverlust beim Erwärmen des Doppelsalzes auf 105° fand nicht statt. Das Cusparidinplatinchlorid enthält somit kein Krystallwasser.

Die Platinbestimmungen der Verbindung ergaben die folgenden Resultate:

0,1878 g des bei 105° getrockneten Doppelsalzes lieferten beim Glühen 0,0352 g = 18,74 % Pl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C^{19}H^{17}NO^3HCl)^2PtCl^4$	
19,1 % Pt.	18,74 % Pt.

II.

Der Bitterstoff der Angosturarinde (Angosturin).

Der Bitterstoff der Angosturarinde ist sowohl in Weingeist als auch in Wasser reichlich löslich, dagegen

unlöslich in Aether und ist daher durch erstere beiden Lösungsmittel der Rinde zu entziehen.

Zu seiner Isolirung wurden die durch Schütteln mit Aether von den Basen befreiten spirituösen Auszüge der Rinde benutzt.

Die Abscheidung des Bitterstoffs in reinem Zustande war jedoch mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpft.

Die oft in Ausführung gebrachte Methode, durch Digeriren mit Kohle der verdünnten wässrigen Lösung den Bitterstoff zu entziehen und durch nachheriges Auskochen der Kohle mit Alkohol in reinem Zustande zu gewinnen, schlug fehl.

Ebenso resultatlos verlief der Versuch, die Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd einzudampfen, das Gemisch mit Wasser aufzunehmen und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Blei zu befreien. Aus dem Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage schied sich der Bitterstoff nur als dunkelbraunes Harz beim Eindampfen ab.

Des weiteren wurde die Lösung des Bitterstoffs sowohl mit Aetzkalk wie auch mit Magnesiumhydroxyd zur Trockne verdunstet, der Rückstand in einem Aetherextractionsapparate mit Aether erschöpft, mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Weingeist aufgenommen, das Filtrat wiederum verdunstet und mit Chloroform in der Wärme behandelt. Die Chloroformlösung schied einen braunen, harzigen Körper aus, der weder in spirituöser, noch wässriger Lösung, noch aus der Lösung in Eisessig das Bestreben zu krystallisiren zeigte.

Mehr Erfolg ergab das folgende Vorgehen:

Die wässrige Lösung des Bitterstoffs wurde mit

überschüssiger Gerbsäure und viel Wasser versetzt. Es schied sich eine zähe, glänzend braune Masse aus, welche durch längeres Kneten in Wasser von der überschüssigen Gerbsäure befreit wurde. Die so gereinigte Verbindung wurde in Weingeist gelöst und mit essigsaurer Bleilösung im Ueberschusse versetzt. Von dem entstandenen Niederschlage wurde abfiltrirt, dieser mit Weingeist abgewaschen und mit Wasser ausgekocht.

Sowohl die spirituose braune, als auch die schwächer gefärbte wässrige Lösung hatten einen intensiv bitteren Geschmack.

Die wässrige Lösung wurde eingedampft und schied bei bestimmter Concentration, nämlich bei beginnender Syrupsdicke, ein grünliches Krystallmehl in geringer Menge aus, welches sich als ein indifferenter Körper mit dem Sm. 210 erwies. Derselbe wurde durch Filtration getrennt. Da die Lösung des Bitterstoffs jetzt sehr sauer reagirte, wurde versucht, ihr die Säure durch Schütteln mit Aether zu entziehen. Beim Verdunsten des ätherischen Auszuges blieb die Säure theils in Krystallen, theils harzig zurück.

Beide Körper, die nochmals nach der Behandlung mit Kohle auftraten, sind vermuthlich als Zersetzungsprodukte des Bitterstoffs anzusehen. Ihre nähere Charakterisirung muss wegen der geringen Menge, die hier vorlag, späteren Studien überlassen bleiben.

Die durch Ausschütteln mit Aether und Filtration gereinigte Bitterstofflösung hinterliess beim Stehen über Schwefelsäure ein braunes, sprödes Harz.

Dieses wurde mit Wasser aufgenommen, und der wässrigen Lösung durch Kochen mit Pflanzenblutkohle jetzt, was vorher nicht gelang, der Bitterstoff entzogen. Die den Bitterstoff enthaltende Kohle wurde von der

wässrigen farblosen, nicht mehr bitterschmeckenden Flüssigkeit abfiltrirt, mit kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen und nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der Bitterstoff ging in Lösung und hinterblieb beim Abdunsten des Lösungsmittels als ein hellgelber, im Exsiccator über Schwefelsäure nach längerem Stehen krystallinisch werdender Körper.

Der erhaltene Bitterstoff reagirte stark sauer und wurde zur Befreiung von den oben genannten Körpern mit Aether geschüttelt und in Eisessig gelöst, die Lösung filtrirt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Das so erhaltene Angosturin ist ein gelblich braunes mikrokrystallinisches Krystallmehl, welches sich leicht in Alkohol, Wasser und Eisessig löst, unlöslich in Aether ist und bei 58° zu einer braunen klaren Flüssigkeit schmilzt.

I. 0,2472 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen im offenen Rohre mit Kupferoxyd 0,4883 CO^2 = 53,87 % C und 0,1361 H^2O = 6,11 % H.

II. 0,2566 g lieferten unter denselben Bedingungen 0,5094 CO^2 = 53,52 % C und 0,1429 H^2O = 6,13 % H.

	I	II
C	53,87	53,62
H	6,11	6,13.

Eine Verbindung von der Formel $C^9H^{12}O^5$ verlangt

C = 54,00 %
H = 6,00 %
O = 40,00 %.

Mit diesem Angosturin wird der von *Saladin* isolirte

stickstofffreie Körper identisch sein, dessen Schmelzpunkt allerdings etwas niedriger, nämlich bei 45° angegeben wurde.

III.

Das ätherische Oel der Angosturarinde (Angosturarindenöl).

Bei der oben geschilderten Abscheidung der Alkaloide aus der ätherischen Lösung durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure blieb eine dunkelbraun gefärbte, dicke ölige Flüssigkeit zurück.

Um aus dieser das ätherische Oel in reinem Zustande zu gewinnen, wurde dieselbe im Dampfstrom destillirt, das Destillat mit entwässertem Natriumsulfat von Wasser befreit und so als ein hellbraunes, sich bald dunkler färbendes Oel gewonnen.

Dieses Destillat stimmte in seinen Eigenschaften mit dem auf Veranlassung des Herrn Prof. *H. Beckurts* von *Schimmel u. Co.* in Leipzig in grösserer Menge gütigst hergestellten Angosturarindenöl völlig überein.

Das aromatisch schmeckende und riechende Oel besass das specifische Gewicht 0,956 bei 15°. Es löste sich klar in Aether, Alkohol, Petroleumäther, Chloroform und Eisessig und röthete blaues Lakmuspapier sofort.

Durch Abkühlung des weder Stickstoff noch Schwefel enthaltenden Oels in einem Gemisch von Natriumsulfat und Salzsäure erfolgte weder Erstarrung noch krystallinische Abscheidung.

Eisenchlorid veränderte die alkoholische Lösung des Oels nicht.

Beim Schütteln mit wenig Kalilauge nahm das

Volum des Oels nicht ab. Auf Zusatz von alkoholisch ammoniakalischer Silberlösung trat keine Reduktion ein, ebenso entstand bei der Behandlung mit Phenylhydrazin und auch bei der mit saurem schwefligsauren Natrium keine Verbindung mit Bestandtheilen des Oels, wodurch die Abwesenheit von Ketonen oder Aldehyden erwiesen ist.

Zusammensetzung:

I. 0,2700 g Oel gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd im offenen Rohre 0,8000 g $CO^2 = 80{,}82\,\%$ C und 0,2592 g $H^2O = 10{,}66\,\%$ H.

II. 0,278 g Oel unter denselben Bedingungen verbrannt lieferten 0,8211 g $CO^2 = 80{,}55\,\%$ C und 0,2635 g $H^2O = 10{,}66\,\%$ H.

	I	II
C	80,82	80,55
H	10,66	10,66.

Die für die Zusammensetzung des Oels von *Herzog* (l. c.) angegebene Formel $C^{13}H^{24}O$ verlangt

C 80,0 %
H 11,7 %.

Da beim Sieden des Angosturarindenöls unter gewöhnlichem Drucke bald Zersetzung eintrat, wurde die fraktionirte Destillation bei 35 cm Luftdruck-Erniedrigung vorgenommen. Das Sieden begann bei 152° und wurde die erste Fraktion bis 190° aufgefangen. Dieselbe stellte eine schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die am Lichte leicht oxydirt wurde und deutlich den Geruch nach Terpenen zeigte.

Jetzt wurde bei der Destillation von zu 10° je eine Fraktion aufgefangen bis zu 253°, wo die Zersetzung des Oels begann.

Die Hauptmasse des Oels ging zwischen 200 und 220° über, ein Stillstand der Temperatur war nur bei

203° bemerkbar und wurde durch wiederholte Destillation eine grössere Menge der bei 203° siedenden Fraktion gewonnen. Die Destillate färbten sich schrittweise mit Erhöhung der Temperatur dunkler und nahmen an spec. Gew. zu. Es hinterblieb ein theerartiger Rückstand. Das über 240° aufgefangene Destillat erstarrte beim Abkühlen in einem Gemisch von Natriumsulfat und Salzsäure zu einem homogenen Brei. Von der ersten und der bei 203° und 220—230° siedenden Fraktion wurde die Zusammensetzung festgestellt.

I. Fraktion 153—190°.

0,279 g dieser Fraktion lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd im offenen Rohre 0,8295 $CO^2 = 84{,}3\,\%$ C und 0,2602 $H^2O = 10{,}3\,\%$ H.

Gefunden:
C 84,3
H 10,3.

II. Fraktion 203°.

0,2318 g der bei 203° siedenden Fraktion lieferten mit Kupferoxyd im offenen Rohre verbrannt 0,8719 $CO^2 = 79{,}12\,\%$ C und 0,213 g $H^2O = 10{,}25$ H.

Gefunden:
C 79,12 %
H 10,25 %.

III. Fraktion 230—240°.

0,274 g des zwischen 230 und 240° siedenden Antheils des Oels gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd im offenen Rohre 0,8958 $CO^2 = 89{,}19$ C und 0,2675 $H^2O = 10{,}88\,\%$ H.

Gefunden:
C 89,19 %
H 10,88 %.

Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen des Angosturarindenöls wird auf Veranlassung des Herrn Professor *Dr. Beckurts* von anderer Seite im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

IV.

Glykosid der Angosturarinde.

Bei der Verarbeitung des obenerwähnten spirituosen Auszuges der Rinde fiel es verschiedentlich auf, dass beim Alkalisiren der Flüssigkeiten sowohl durch Ammoniak als auch durch Natriumcarbonat eine deutliche Fluorescenz eintrat, die vornehmlich bei einfallendem Lichte ein herrliches Farbenspiel hervorrief.

Es lag daher die Aufgabe vor, die dieser Erscheinung zu Grunde liegende Ursache zu erforschen.

Der ätherische Auszug zeigte die Eigenschaft, beim Versetzen mit Alkali zu fluoresciren nicht, wohl aber, wie schon oben bemerkt, das spirituose Extract.

Eine wässrige Abkochung der von dem Perkoliren mit Aether und Alkohol zurückgebliebenen Rinde mit Wasser liess die Erscheinung noch intensiver auftreten, am hervorragendsten jedoch eine Abkochung der perkolirten Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser. Die Vermuthung lag nahe, dass ein Glykosid in der Rinde vorhanden war, dessen Spaltungsprodukt der fluorescirende Körper sei, welch' letzterer schon theilweise in der getrockneten Rinde frei existirte. Die Versuche bestätigten

die Annahme, denn beim Kochen der spirituosen Lösung und wässrigen Abkochung mit verdünnter Schwefelsäure musste eine erhöhte Fluorescenz constatirt werden.

Die Versuche, des Glykosids selbst habhaft zu werden, haben bislang, wohl in Folge der leichten Zersetzbarkeit desselben, befriedigende Resultate noch nicht gegeben, dagegen liegen bezüglich des Spaltungsprodukts des Glykosids schon jetzt einige Anhaltspunkte vor.

Da die Versuche gezeigt hatten, dass beim Abkochen der Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser die Fluorescenz am stärksten auftrat, so wurde als Ausgangsmaterial eine Flüssigkeit benutzt, die durch zweistündiges Kochen der mit Aether und Spiritus perkolirten Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewonnen war.

Die durch Absetzen und Filtriren geklärte Flüssigkeit reducirte *Fehling*'sche Lösung, alkalische Gold- und Silberlösung stark.

Essigsaures Blei bewirkte eine graubraune Fällung; das Filtrat von dieser besass die Eigenschaft zu fluoresciren im geringen Grade, wohl aber im erhöhten Grade die Fähigkeit, Kupfer-, Gold- und Silbersalze zu reduciren. Die Vermuthung, dass das Bleisalz des fluorescirenden Körpers in Wasser wenig löslich sei, erwies sich als unrichtig, es löste sich jedoch nicht schwer in essigsäurehaltigem Wasser.

Deshalb wurde dem Filtrate die fluorescirende Substanz durch frisch gefälschtes Bleihydroxyd entzogen und jetzt das Filtrat zur Bestätigung der oben ausgesprochenen Annahme, dass das Spaltungsprodukt eines Glykosids von saurem Charakter vorliege, auf Traubenzucker untersucht.

Das Filtrat reducirte *Fehling*'sche, *Knapp*'sche (Cyanquecksilber) Lösung und alkalische Bismuthnitratlösung.

Mit wenig Natronlauge erhitzt und mit Pikrinsäurelösung versetzt, trat Rothfärbung ein.

Mit Soda schwach alkalisirte Indigolösung wurde beim Kochen entfärbt, ebenso alkalische Ferricyankaliumlösung.

Phenylhydrazin rief in schwach essigsaurer Lösung einen krystallinischen Niederschlag hervor.

Somit ist kein Zweifel vorhanden, dass Traubenzucker gebildet war.

Der Bleiniederschlag wurde in Wasser vertheilt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zerlegt und vom gebildeten Bleisulfid abfiltrirt. Versuche, der bräunlich gelben Lösung den in alkalischer Lösung fluorescirenden Körper durch Lösungsmittel wie Chloroform, Petroleumäther und Benzol zu entziehen, waren erfolglos.

Viel Aether extrahirte eine scharf schmeckende und riechende, flüchtige Säure, die jedoch nur in sehr geringer Menge zugegen war, so dass ihre nähere Untersuchung als vor der Hand aussichtslos unterblieb.

Da bei der Fällung mit Bleihydroxyd die angewandte Schwefelsäure gebunden und nach der Zersetzung des Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff wiederum in Lösung vorhanden war, wurde zur Entfernung derselben Baryumcarbonat im Ueberschuss zugesetzt und vom entstandenen Baryumsulfatniederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wurde wiederum mit Bleihydroxyd gefällt und der entstandene Niederschlag durch Waschen mit Wasser von Baryumsalzen befreit.

Der Bleiniederschlag wurde wiederum mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die entbleite Lösung auf ein kleines Volum eingeengt.

Das nach dem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator erhaltene braune harzige Produkt wurde nochmals an Blei gebunden und das gewonnene Bleisalz mehrmals aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, wodurch ein hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver erhalten wurde.

Dieses war unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in erwärmter verdünnter Essigsäure und Salpetersäure.

Zusammensetzung.

0,7151 g der lufttrocknen Substanz gaben beim Erwärmen auf 105° 0,0845 g H^2O = 11,80 % H^2O.

I. 0,4595 g wasserfreies Salz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd im offenen Rohre 0,5328 CO^2 = 31,61 % C und 0,1313 H^2O = 3,17 % H.

II. 0,4029 g unter gleichen Bedingungen verbrannt, gaben 0,4705 g CO^2 = 31,7 % C und 0,1068 H^2O = 2,94 % H.

III. g 0,6306 wasserfreies Salz lieferten beim Verbrennen unter Zufügung von Schwefelsäure 0,3133 $PbSO^4$ = 33,4 % Pb.

IV. 0,2109 g wasserfreies Salz lieferten unter denselben Bedingungen 0,0983 $PbSO^4$ = 33,7 % Pb.

Die erhaltenen Zahlen passen auf eine Verbindung der Formel $Pb(C^8H^{11}O^6)^2 + 4H^2O$.

Berechnet für:	Gefunden:
$Pb(C^8H^{11}O^6)^2 + 4H^2O$	
11,80 % H^2O.	11,80 H^2O.

Berechnet für:
$Pb(C^8H^{11}O^6)^2$.

C 31,44 %
H 3,27 %
Pb 33,40 %

	I	II	III	IV	Gefunden.
C	31,61	31,7	—	—	
H	3,17	3,94	—	—	
Pb	—	—	33,4	33,7	

Mithin lag das Bleisalz einer Säure $C^8H^{12}O^6$ vor.

Diese Säure, aus dem Bleisalze in oben beschriebener Weise dargestellt, konnte wohl krystallinisch, aber nur in zu eingehenden Untersuchungen unzureichenden Mengen erhalten werden.

Aus ihrem Verhalten zu Phenylhydrazin und Hydroxylamin geht hervor, dass eine Keton- oder Aldehydsäure vorliegt.

Die Lösung der Säure zeigt in hervorragendem Grade die Eigenschaft, auf Zusatz von Ammoniak zu fluoresciren.

Die eingehende Untersuchung des Glykosids und seines Spaltungsprodukts, ebenso die des Bitterstoffs werden auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *Beckurts* im hiesigen Laboratorium fortgesetzt, da mein Fortgang von der hiesigen Hochschule es mir leider nicht gestattet, diese Untersuchungen weiterzuführen.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Medicinal-Rath Prof. *Dr. R. Otto* sowie Herrn Prof. *Dr. H. Beckurts* an dieser Stelle meinen aufrichtigsten und verbindlichsten Dank auszusprechen für das Wohlwollen und rege Interesse, welches sie mir während meiner Studienzeit stets bewiesen haben. Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich jedoch Herrn Prof. *Dr. H. Beckurts* verpflichtet, da derselbe mich bei der Ausführung vorliegender Arbeit in liebenswürdigster Weise mit seinem Rathe unterstützte.